

Copper@-coating of ceramic parts by electroless plating - used for metallisation of dielectric or coaxial resonators

Publication number: DE4113263 (A1)

Publication date: 1992-10-29

Inventor(s): SATTLER DIETER [DE]

Applicant(s): SIEMENS AG [DE]

Classification:

- International:

C04B41/51; C04B41/52; C04B41/88; C04B41/89; C23C18/40; H05K1/03; H05K3/18; H05K3/38; C04B41/45; C04B41/88; C04B41/89; C23C18/31; H05K1/03; H05K3/18; H05K3/38; (IPC1-7); C04B41/88; C23C18/40

- European:

C04B41/51J; C04B41/52; C04B41/88; C04B41/89; C23C18/40B

Application number: DE19914113263 19910423

Priority number(s): DE19914113263 19910423

Cited documents:

DE3833441 (A1)

DE3523956 (A1)

DE3421989 (A1)

US4136216 (A)

US3993799 (A)

more >>

Abstract of DE 4113263 (A1)

A process is disclosed for coating the entire surface of shaped ceramic parts with a thin copper layer by electroless plating. Process comprises (1) cleaning the part at 60-80 deg.C with an alkaline cleaning agent, followed by rinsing; (2) etching the part to reduce the surface roughness, followed by rinsing; (3) hot-air drying; (4) treating the part at 24-26 deg.C for 15-16 minutes with a catalyst based on colloidal copper, which is used at 330-360 ml/l (corresp. to 1.6-1.8 g/l Cu) at a pH of 3.5 +/- 0.2, followed by rinsing; (5) chemical plating of the part with Cu at 18-20 deg.C for 20-25 minutes, using a copper bath with 3 +/- 0.3 g/l copper, 16-18 g/l NaOH and 18 ml/l of 37% formaldehyde soln., followed by rinsing; (6) drying and annealing the part at 140-200 deg.C for at least 30 minutes, followed by cooling under high vacuum. A variant of the process can also be used to provide an electroless gold film over an underlying nickel film on the ceramic part.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 41 13 263 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
C 04 B 41/88
C 23 C 18/40
// C 04 B 35/46

21 Aktenzeichen: P 41 13 263.7
22 Anmeldetag: 23. 4. 91
43 Offenlegungstag: 29. 10. 92

DE 41 13 263 A 1

71 Anmelder:
Siemens AG, 8000 München, DE

72 Erfinder:
Sattler, Dieter, 8000 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur ganzflächigen, stromlosen Beschichtung von kleinen Formteilen aus keramischem Material

57 Verfahren zur ganzflächigen stromlosen Beschichtung von Formteilen aus keramischem Material mit einer dünnen Basiskupferschicht. Auf dieser Basiskupferschicht soll in weiteren Schritten, ebenfalls durch chemische Abscheidung von Kupfer, eine Verstärkung der Metallisierung bis zu einer gewünschten Dicke erfolgen können.

Die Bekeimung der gereinigten und gebeizten Oberfläche des keramischen Formteils erfolgt dabei mit einem Katalysator auf der Basis von kolloidal gebundenem Kupfer. Dies hat den Vorteil, daß der gesamte Schichtaufbau durchgehend - bis auf eine gegebenenfalls aufzubringende Veredelung mit Nickel und Gold - aus einem Metall besteht.

DE 41 13 263 A 1

Kleine Formteile aus keramischem Material, beispielsweise Zinn-Zirkon-Titanat-Keramik, wie sie beispielsweise für dielektrische Resonatoren oder in Röhrenform für Koaxialresonatoren verwendet werden, müssen auf einem großen Teil ihrer Oberfläche mit Metall überzogen werden.

Es ist üblich, Silberpasten manuell mittels eines Pinsels auf die Oberfläche dieser Formteile aufzutragen und anschließend die pastösen Bestandteile auszubrennen. Dabei tritt jedoch das Problem der Korrosionsanfälligkeit des Silbers auf, welches bisher noch nicht hinreichend gelöst werden konnte.

Es ist ebenfalls bekannt, eine Kupferschicht chemisch abzuscheiden. Diese Abscheidung läßt sich sehr präzise durchführen. Bei diesem Verfahren muß zum chemischen Abscheiden der Kupferschicht auf dem Formteil ein Katalysator verwendet werden. Dazu dient üblicherweise ein Palladium enthaltende Lösung, in die das Substrat getaucht wird. Beim späteren Eintauchen des Substrats in eine kupferhaltige Lösung scheidet sich das Kupfer an den Palladiumkeimen ab. Auf diese Weise entsteht eine homogene Kupferschicht. Aufgrund der Abfolge unterschiedlicher Metalle auf der Keramikoberfläche ergeben sich jedoch schlechtere elektrische Eigenschaften als bei reinem Kupfer.

Es ist zwar ein Verfahren zum chemischen Abscheiden von Kupfer mit einem auf Kupferkolloid basierenden Katalysator bekannt, jedoch sind dort die Badparameter, wie beispielsweise Temperatur und Komponentengehalte, auf das Beschichten von Seitenwänden von Durchkontaktierungen in Kupferkaschierten Leiterplatten abgestimmt.

Die Anwendung dieses bekannten Verfahrens auf Formteile aus keramischem Material führt allerdings zu Blasenbildung oder fleckenartigen Fehlstellen in der Basiskupferschicht.

Der Erfindung liegt somit das Problem zugrunde, ein Verfahren zur ganzflächigen stromlosen Beschichtung von Formteilen aus keramischem Material mit einer dünnen Basiskupferschicht anzugeben. Auf dieser Basiskupferschicht soll in weiteren Schritten, ebenfalls durch chemische Abscheidung von Kupfer, eine Verstärkung der Metallisierung bis zu einer gewünschten Dicke und gegebenenfalls eine anschließende Veredelung erfolgen können.

Erfindungsgemäß wird das Problem durch ein Verfahren nach Patentanspruch 1 gelöst. Dabei wird das Formteil zunächst mit einem alkalischen Reinigungsmittel bei einer Temperatur zwischen 60°C und 80°C gereinigt. Um ein Verschleppen von Chemikalien in nachfolgende Bäder zu vermeiden, wird das Formteil anschließend gespült, vorzugsweise in einer Abfolge von drei Spritzspülungen, wobei nach jedem Spülvorgang das Formteil heißluftgetrocknet wird.

Aufgrund der relativ rauen Oberfläche des keramischen Formteils wird es danach in beispielsweise Tetrafluorborssäure unter Ultraschall gebeizt, um eine feinere Mikrorauigkeit zu schaffen, wodurch eine wesentlich bessere Verankerung der aufzubringenden Basiskupferschicht bewirkt wird. Auch nach dem Beizen wird das Formteil entsprechend der oben beschriebenen Abfolge gespült.

Die Bekleidung der gereinigten und gebeizten Oberfläche des keramischen Formteils erfolgt mit einem Katalysator auf der Basis von kolloidal gebundenem Kupfer. Dies hat den Vorteil, daß der gesamte Schichtaufbau

durchgehend — bis auf die Veredelung — aus einem Metall besteht. Versuche mit Palladiumbekeimung zeigten deutlich schlechtere elektrische Eigenschaften aufgrund der Abfolge unterschiedlicher Metalle an der Keramikoberfläche.

Nach einem weiteren Spülen des Formteils wird auf seiner Oberfläche in einem dünnabscheidenden, stromlosen Kupferbad eine ca. 0,5 µm dicke Kupferschicht, initiiert durch den vorher aufgetragenen Katalysator, abgeschieden. Diese Schicht ist unter definierten Bedingungen, beispielsweise für Temperatur und Komponentenkonzentrationen des Kupferbads, aufzubringen. Bei zu großen Abweichungen von diesen Bedingungen können sich Blasen bilden oder fleckenweise Fehlstellen in der Schicht auftreten. Die derart abgeschiedene Basiskupferschicht wird abschließend im Hochvakuum getempert und ebenfalls unter Vakuum abgekühlt, wodurch die Haftung dieser Schicht auf der Oberfläche der keramischen Formteile wesentlich verbessert wird.

Diese Basiskupferschicht kann nach einer nochmaligen Behandlung im Katalysatorbad durch Tauchen in ein stärker abscheidendes Kupferbad verstärkt werden. Auch bei diesem Kupferbad müssen bestimmte Bedingungen eingehalten werden, um eine einwandfreie Schicht zu erhalten. In diesem Bad wird eine Abscheiderate von ca. 3 µm/Std. erreicht. Nach einer Stunde Beschichtungszeit nimmt die Abscheiderate stark ab; nach Bedarf erfolgt sofort eine erneute Katalysierung und Beschichtung in dem chemischen Kupferbad. Diese Sequenz kann bis zur gewünschten Schichtdicke wiederholt werden. Die gesamte Kupferschicht wird abschließend nochmals im Hochvakuum getempert und anschließend abgekühlt.

Vor der Veredelung der Oberfläche wird das nunmehr metallisierte Formteil in eine verdünnte Salzsäure getaucht, um eine möglichst reine Kupferoberfläche zu erhalten. Anschließend wird das Formteil in ein Katalysatorbad, welches hochaktive Nickelkeime auf der Kupferfläche abscheidet, getaucht und danach wird direkt in ein Bad zur stromlosen Nickelausscheidung übergegangen. Dies hat den Vorteil, auch hier das sonst übliche Fremdmittel Palladium als Katalysator zu vermeiden. Typischerweise werden ca. 2 bis 3 µm Nickel als Diffusionsperme zwischen Kupfer und Gold und als gut lösbare Schicht abgeschieden. Zum Schutz des Nickels wird direkt anschließend an die Vernickelung eine dünne Goldschicht von etwa 0,2 bis 0,3 µm Dicke abgeschieden. Sie dient als Korrosionsschutz, um die Lötbarkeit des Nickels zu erhalten. Abschließend erfolgt ein Stabilisierungsaushitzen bei ca. 200°C.

Der Verfahrensablauf zum Aufbringen der Basiskupferschicht und einer anschließenden Verstärkung soll nun anhand eines Beispiels mit Hilfe einer Tabelle verdeutlicht werden.

Verfahrensschritt	Temperatur (°C)	Dauer (min)	
Reinigen (PC 325)	60–65	10–12	5
Spülen	Raumtemperatur	3–4	
Beizen	Raumtemperatur	2	
Spülen	Raumtemperatur	3–4	
Katalysieren (Catalyst M)	24–26 (Opt. 25)	13–15	10
Spülen	Raumtemperatur	3–4	
Tempern des Katalysators	150 ± 5	30	
Stromlos	18–20 (Opt. 19)	20–25	15
Verkupfern (Ronadep 25)			
Spülen	Raumtemperatur	5–6	
Trocknen u. Tempern	150 ± 5	30 ± 5	
Katalysieren (Catalyst M)	24–26 (Opt. 25)	13–15	20
Spülen	Raumtemperatur	3–4	
Stromlos	40–42 (Opt. 40)	30–35	
Verkupfern (Ronadep 100)			
Spülen	Raumtemperatur	5–6	25
Trocknen u. Tempern	150 ± 10		

Zum Reinigen wird der alkalische Reiniger "PC 325" der Fa. Lea Ronal verwendet.

Der Katalysator "Catalyst M" der Fa. Lea Ronal wird dabei in einer Konzentration von 330 bis 360 (Optimum 350 entspr. 1,75 g/l Kupfer) ml/l bei einem pH-Wert von 3,5 ± 0,2 verwendet.

Das Kupferbad "Ronadep 25" der Firma Lea Ronal enthält 3 ± 0,3 (Opt. 3) g/l Kupfer, 16–18 (Opt. 18) g/l Natriumhydroxyd und 16 bis 18 (Opt. 18) ml/l 37%ige Formaldehyd-Lösung.

Das Kupferbad "Ronadep 100" der Firma Lea Ronal enthält 3 ± 0,3 (Opt. 3) g/l Kupfer, 10–12 (Opt. 11) g/l Natriumhydroxyd und 8 bis 12 (Opt. 10) ml/l 37%ige Formaldehyd-Lösung.

Patentsprüche

1. Verfahren zur ganzflächigen, stromlosen Beschichtung von Formteilen aus keramischem Material mit einer dünnen Kupferschicht mit folgenden Verfahrensschritten:

– Reinigen des Formteils bei einer Temperatur von 60°C bis 80°C mit einem alkalischen Reinigungsmittel, danach Spülen des Formteils,

– Beizen des Formteils zur Verfeinerung der Mikrorauigkeit danach Spülen des Formteils,

– Trocknen des Formteils mit Heißluft,

– Katalysieren des Formteils bei einer Temperatur von 24°C bis 26°C während einer Dauer von 13 bis 15 Minuten mit einem auf Kupferkolloid basierenden Katalysator, der in einer Konzentration von 330 bis 360 ml/l (entspr. 1,6–1,8 g/l Kupfer) bei einem pH-Wert von 3,5 ± 0,2 verwendet wird, danach Spülen des Formteils,

– Chemisches Verkupfern des Formteils bei einer Temperatur von 18°C bis 20°C während einer Dauer von 20 bis 25 Minuten, wobei ein Kupferbad mit 3 ± 0,3 g/l Kupfer, 16 bis 18 g/l

Natriumhydroxyd und 16 bis 18 ml/l 37%iger Formaldehydlösung verwendet wird, danach Spülen des Formteils,

– Trocknen und Tempern des Formteils bei einer Temperatur von 140°C bis 200°C während einer Dauer von mindestens 30 Minuten und anschließendes Abkühlen im Hochvakuum.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Reinigen des Formteils vorzugsweise bei 60°C bis 65°C erfolgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Beizen des Formteils mit Tetrafluorbor-säure unter Ultraschall erfolgt.

4. Verfahren zur ganzflächigen, stromlosen Verstärkung der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 auf Formteile aus keramischem Material aufgetragenen Basiskupferschicht mit folgenden Verfahrensschritten:

– Katalysieren des Formteils bei einer Temperatur von 24°C bis 26°C während einer Dauer von 13 bis 15 Minuten mit einem auf Kupferkolloid basierenden Katalysator, der in einer Konzentration von 330 bis 360 ml/l bei einem pH-Wert von 3,5 ± 0,2 verwendet wird, danach Spülen des Formteils,

– Chemisches Verkupfern des Formteils bei einer Temperatur von 40°C bis 42°C während einer Dauer von 30 bis 35 Minuten, wobei ein Kupferbad mit 3 ± 0,3 g/l Kupfer, 10 bis 12 g/l Natriumhydroxyd und 8 bis 12 ml/l 37%iger Formaldehydlösung verwendet wird, danach Spülen des Formteils,

– Trocknen und Tempern des Formteils bei einer Temperatur von 140°C bis 200°C während einer Dauer von mindestens 30 Minuten und anschließendes Abkühlen im Hochvakuum.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Trocknen und Tempern des Formteils vorzugsweise bei einer Temperatur von 150° ± 10°C erfolgt.

6. Verfahren zur chemischen Veredelung eines metallisierten Formteils aus keramischem Material mit Nickel und Gold, wobei das Formteil mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 metallisiert wurde, mit folgenden Verfahrensschritten:

– Katalysieren des Formteils in einem hochaktive Nickelkeime abscheidenden Nickelbad, danach Spülen des Formteils,

– Chemisches Vernickeln des Formteils in einem üblichen Nickelbad, danach Spülen des Formteils,

– Chemisches Vergolden des Formteils in einem üblichen Goldbad, danach Spülen und Trocknen des Formteils.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Spülen des Formteils jeweils bei Raumtemperatur und während einer Dauer von 4 bis 5 Minuten erfolgt.

— Leerseite —